

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-349417

(43)Date of publication of application : 15.12.2000

(51)Int.Cl.

H05K 3/18

C08L 83/16

C23C 18/28

H05K 3/38

(21)Application number : 11-155158

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 02.06.1999

(72)Inventor : FUKUSHIMA MOTOO
MORI SHIGERU

(54) MANUFACTURE OF WIRING BOARD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve adhesion between a metal and a substrate by submerging the substrate in a solution containing surface active agent before metal catalyzing.

SOLUTION: A substrate is submerged in a solution containing surface active agent before it is submerged in a solution in which a metallic salt is dissolved, so that the hydrophilicity between silicon polymer compound and metallic salt solution is raised. Otherwise, polar organic solvent such as lower alcohol is used as a solvent of a metallic salt solution, and it is submerged in a metallic salt polar organic solvent solution. Otherwise, both are used together. Thus, the decrease in efficiency of metallic salt reducing reaction is prevented for even metallic colloid deposition. This manufacturing method for a wiring board provides a metallic pattern wiring of high pattern transfer precision and adhesion between metal and substrate at a low-cost with simple processes, regardless of the kinds of substrates.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

22.07.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-349417
(P2000-349417A)

(43) 公開日 平成12年12月15日 (2000. 12. 15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
H 0 5 K 3/18		H 0 5 K 3/18	A 4 J 0 0 2
C 0 8 L 83/16		C 0 8 L 83/16	4 K 0 2 2
C 2 3 C 18/28		C 2 3 C 18/28	Z 5 E 3 4 3
H 0 5 K 3/38		H 0 5 K 3/38	A

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平11-155158	(71) 出願人	000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(22) 出願日	平成11年6月2日 (1999. 6. 2)	(72) 発明者	福島 基夫 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社シリコン電子材料 技術研究所内
		(72) 発明者	森 滋 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社シリコン電子材料 技術研究所内
		(74) 代理人	100079304 弁理士 小島 隆司 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 配線基板の製造方法

(57) 【要約】

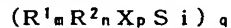
【解決手段】 Si-Si結合又はSi-H結合を有するケイ素系高分子化合物の薄膜をパターン化した基板を金属塩を含む溶液に浸漬することにより上記パターン上に該金属塩の金属を還元、析出させ、次いで無電解メッキ液に浸漬して、この還元金属を触媒として無電解メッキを行うことからなる、パターン化金属で被覆された配線基板を製造する方法において、上記金属塩を含む溶液に浸漬する前に、上記基板を界面活性剤を含む溶液に浸漬することを特徴とする配線基板の製造方法。

【効果】 本発明の配線基板の製造方法によれば、安価で簡便な工程により、基板の種類を選ばず、パターンの転写精度が高く金属と基板の接着性に優れた金属パターン配線を得ることができ、各種プリント基板、フレキシブルスイッチ、バッテリー電極、太陽電池、センサー、帯電防止用保護膜、電磁波シールド用筐体等に応用可能な、有用な導電配線基板の形成方法として、電気、電子、通信分野に広く用い得る。

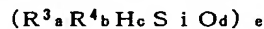
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 Si-Si 結合又は Si-H 結合を有するケイ素系高分子化合物の薄膜をパターン化した基板を金属塩を含む溶液に浸漬することにより上記パターン上に該金属塩の金属を還元、析出させ、次いで無電解メッキ液に浸漬して、この還元金属を触媒として無電解メッキを行うことからなる、パターン化金属で被覆された配線基板を製造する方法において、上記金属塩を含む溶液に浸漬する前に、上記基板を界面活性剤を含む溶液に浸漬することを特徴とする配線基板の製造方法。

【請求項 2】 Si-Si 結合又は Si-H 結合を有するケイ素系高分子化合物の薄膜をパターン化した基板を金属塩を含む溶液に浸漬することにより上記パターン上に該金属塩の金属を還元、析出させ、次いで無電解メッキ液に浸漬して、この還元金属を触媒として無電解メッキを行うことからなる、パターン化金属で被覆された配線基板を製造する方法において、上記金属塩を含む溶液が極性有機溶媒に金属塩を溶解したものであることを特*



(式中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ水素原子又は置換もしくは非置換の一価炭化水素基、 X は R^1 と同様の基、アルコキシ基、ハロゲン原子、酸素原子又は窒素原子である。 m は 0、 $1 \leq m \leq 1$ 、 n は 0、 $1 \leq n \leq 1$ 、 p は $0 \leq p \leq 0.5$ であり、かつ $1 \leq m+n+p \leq 2.5$ を満足す※



(式中、 R^3 、 R^4 はそれぞれ水素原子、置換もしくは非置換の一価炭化水素基、アルコキシ基又はハロゲン原子である。 a は 0、 $1 \leq a \leq 1$ 、 b は 0、 $1 \leq b \leq 1$ 、 c は 0、 $0.1 \leq c \leq 1$ であり、かつ $1 \leq a+b+c \leq 2.5$ 、 d は $1 \leq d \leq 1.5$ を満足する数である。 e は $2 \leq e \leq 100,000$ の整数である。)

【請求項 9】 無電解メッキ液が金、銀、パラジウム、銅及びニッケルから選ばれる金属イオンを含有するものである請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項記載の配線基板の製造方法。

【請求項 10】 基板に対する Si-Si 結合又は Si-H 結合を有するケイ素系高分子化合物の薄膜のパターン化が、光露光法又は印刷法によるものである請求項 1 乃至 9 のいずれか 1 項記載の配線基板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ポリイミド等の基板に金属パターンを接着よく形成することができる導電配線基板の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 プリント基板は、超薄型機器の普及に伴い、高密度化の要請が強くなり、金属パターンの微細化が進められてきたが、最近、基板と金属パターンの接着性の向上が強く望まれるようになった。従来、樹脂基板と銅箔を接着剤で接着後

*微とする配線基板の製造方法。

【請求項 3】 無電解メッキ液が、メッキ時に発生する泡がパターンに付着することを妨げる量で界面活性剤を配合したものである請求項 1 又は 2 記載の配線基板の製造方法。

【請求項 4】 基板を無電解メッキ液に浸漬する前に界面活性剤を含む溶液に浸漬するようにした請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項記載の配線基板の製造方法。

【請求項 5】 金属塩を含む溶液が、界面活性剤を配合したものである請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項記載の配線基板の製造方法。

【請求項 6】 金属塩を含む溶液が、標準酸化還元電位 0.54V 以上の金属を含む溶液である請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項記載の配線基板の製造方法。

【請求項 7】 分子中に Si-Si 結合を有するケイ素系高分子化合物が、下記一般式 (1) で表されるものである請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項記載の配線基板の製造方法。



※ n の数、 q は $2 \leq q \leq 100,000$ の整数である。)

【請求項 8】 分子中に Si-H 結合を有するケイ素系高分子化合物が、下記一般式 (2) で表されるものである請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項記載の配線基板の製造方法。



にレジストでパターン化を行っていた(サブトラクト法)が、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、ビスマレイミドトリアジン樹脂というような樹脂ごとに異なる接着剤と煩雑な接着プロセスが必要で、その接着強度も必ずしも十分ではなかった。最近では、より微細な金属パターン形成の必要性から、オーバーエッチングによる金属膜の先細りが問題となるこのサブトラクト法よりも、樹脂基板上に金属パターン層を形成させる手法(アディティブ法)の実用化が検討されてきたが、この手法においても樹脂と金属との間の接着性の向上が重要な課題であった。

【0003】 本発明は上記事情に鑑みなされたもので、安価で簡便な工程により、金属と基板の接着性の改良された金属回路を形成した基板を得ることができ、各種プリント基板、フレキシブルスイッチ、バッテリー電極、太陽電池、センサー、集積回路、モーター用管体等に応用可能な有用な導電配線基板の製造方法を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】 本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、基板上に形成させたパターン化ポリシラン薄膜を金属触媒化し、次いで無電解メッキを行うに際し、金属触媒化を行う前に基板を界面活性剤を含む溶液に浸漬するか、あるいは金属触媒化を極性有機溶媒を用いて行うこ

とにより、パターン化金属でむらなく均一に被覆された基板と金属パターン層との接着性に優れた配線基板を得ることができることを知見した。

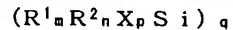
【0005】即ち、ケイ素系高分子化合物は、炭素に比べてケイ素のもつ金属性、電子非局在性、高い耐熱性と柔軟性、良好な薄膜形成特性から、非常に興味深いポリマーであり、中でもポリシラン又はケイ素原子に直接結合した水素原子を有するポリシロキサンは、還元性をもつ高分子化合物として知られ、各種用途に利用されている。更に、ポリシランは炭化ケイ素セラミック材料の前駆体として、ポリシロキサンは酸化ケイ素セラミック材料の前駆体として、熱処理等の後処理により非常に耐熱性に優れた絶縁材料になることもよく知られている。

【0006】本発明者は、既にこうした還元作用をもつケイ素系高分子化合物で表面を処理した基板を金属塩を含む溶液に接触させると、基板表面で金属コロイドが生成・保持されることを見出し、これを触媒として利用した密着性のよい無電解メッキ法による金属被膜基板製造方法として提案している。

【0007】ところが、こうした工程には、ケイ素系高分子化合物で表面処理した基板が製造時に疎水性になり、金属塩を含む溶液と十分接触させることができず、基板の一部に金属で被覆されない部分ができることがあるという問題点を有していた。

【0008】これに対し、こうしたケイ素系高分子処理基板の金属被覆時に、界面活性剤を含む溶液存在下、あるいは還元金属触媒形成に極性有機溶媒を用いて、還元金属触媒形成と無電解メッキを行うことで、良好に金属で被覆された基板を得ることを見出し、本発明をなすに至ったものである。

【0009】従って、本発明は、(I) Si-Si 結合又は Si-H 結合を有するケイ素系高分子化合物の薄膜をパターン化した基板を金属塩を含む溶液に浸漬することにより上記パターン上に該金属塩の金属を還元、析出させ、次いで無電解メッキ液に浸漬して、この還元金属を触媒として無電解メッキを行うことからなる、パターン化金属で被覆された配線基板を製造する方法において、上記金属塩を含む溶液に浸漬する前に、上記基板を *



上記式(1)中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ水素原子又は置換もしくは非置換の一価炭化水素基であり、 R^1 と R^2 とは互いに同一であっても異なってもよいが、上記一価炭化水素基としては、脂肪族、脂環式又は芳香族一価炭化水素基が用いられる。脂肪族又は脂環式一価炭化水素基としては、炭素数1~12、特に1~6のものが好ましく、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基などが挙げられる。また、芳香族一価炭化水素基としては、炭素数6~14、特に6~10のものが好適であり、例

*界面活性剤を含む溶液に浸漬することを特徴とする配線基板の製造方法、及び、(II) Si-Si 結合又は Si-H 結合を有するケイ素系高分子化合物の薄膜をパターン化した基板を金属塩を含む溶液に浸漬することにより上記パターン上に該金属塩の金属を還元、析出させ、次いで無電解メッキ液に浸漬して、この還元金属を触媒として無電解メッキを行うことからなる、パターン化金属で被覆された配線基板を製造する方法において、上記金属塩を含む溶液が極性有機溶媒に金属塩を溶解したものであることを特徴とする配線基板の製造方法を提供する。

【0010】以下、本発明につき更に詳しく説明する。本発明の配線基板の製造方法は、まず、基板上にパターン化した Si-Si 結合あるいは Si-H 結合を有するケイ素系高分子化合物の被膜を形成する。

【0011】この場合、基板は、石英ガラス、セラミック、プラスチックのような絶縁体、シリコンのような半導体、銅のような導体のものが用いられ得る。特にフェノール樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、ビスマレイミドトリアジン樹脂というような樹脂、プラスチックが好適に用いられ、とりわけ耐熱性に優れたフレキシブルプリント基板に用いられている厚さ5~150 μ mのポリイミドフィルムが好適に用いられ、これはユーピレックス(宇部興産社製)、カプトン(東レ・デュポン社製)、アピカル(鐘化社製)等の商品名で容易に入手することができる。

【0012】本発明では、この基板に対しパターンを形成するために、まず、還元作用をもつケイ素系高分子化合物として、分子中に Si-Si 結合又は Si-H 結合を有するケイ素系高分子化合物を用いる。かかるものとしては、特にポリシランあるいはケイ素原子に直接結合した水素原子を有するポリシロキサンやポリカルボシランが挙げられる。

【0013】ここで、分子中に Si-Si 結合を有するケイ素系高分子化合物としては、ポリシランが好ましく用いられ、下記一般式(1)で表されるポリシランが好適である。

【0014】

(1)

例えばフェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基、ベンジル基等のアラルキル基などが挙げられる。なお、置換一価炭化水素基としては、上記に例示した非置換の一価炭化水素基の水素原子の一部又は全部をハロゲン原子、アルコキシ基、アミノ基、アミノアルキル基などで置換したもの、例えばモノフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、*m*-ジメチルアミノフェニル基等が挙げられる。

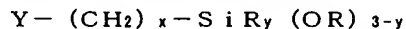
【0015】Xは、 R^1 と同様の基、アルコキシ基、ハロゲン原子、酸素原子又は窒素原子であり、アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、イソプロ

ポキシ基等の好ましくは炭素数 1~4 のもの、ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子等が挙げられる。X としては、これらの中でも通常メトキシ基、エトキシ基が好適に用いられる。

【0016】 m は 0, $1 \leq m \leq 1$ 、好ましくは 0, $5 \leq m \leq 1$, n は 0, $1 \leq n \leq 1$ 、好ましくは 0, $5 \leq n \leq 1$, p は $0 \leq p \leq 0.5$ 、好ましくは $0 \leq p \leq 0.2$ であり、かつ $1 \leq m+n+p \leq 2.5$ 、好ましくは $1.5 \leq m+n+p \leq 2$ を満足する数であり、 q は $2 \leq q \leq 1 * (R^3, R^4, H, Si, O_d)$ 。

上記式 (2) 中、 R^3 , R^4 はそれぞれ水素原子、置換もしくは非置換の一価炭化水素基、アルコキシ基又はハロゲン原子であり、 R^3 と R^4 とは互いに同一であっても異なっているもよいが、上記一価炭化水素基としては、脂肪族、脂環式又は芳香族一価炭化水素基が用いられる。脂肪族又は脂環式一価炭化水素基としては、炭素数 1~12、特に 1~6 のものが好ましく、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基等が挙げられる。芳香族一価炭化水素基としては、炭素数 6~14、特に 6~10 のものが好適であり、例えばフェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基、ベンジル基等のアルキル基などが挙げられる。なお、置換の脂肪族、脂環式又は芳香族の一価炭化水素基としては、上記に例示した非置換の一価炭化水素基の水素原子の一部又は全部をハロゲン原子、アルコキシ基、アミノ基、アミノアルキル基などで置換したもの、例えばモノフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、 m -ジメチルアミノフェニル基等が挙げられる。アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基等の炭素数 1~4 のものが好適であり、ハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子等が挙げられ、通常メトキシ基、エトキシ基が好適に用いられる。

【0019】 a は 0, $1 \leq a \leq 1$ 、好ましくは 0, $5 \leq a \leq 1$, b は 0, $1 \leq b \leq 1$ 、好ましくは 0, $5 \leq b \leq 1$, c は 0, $0.1 \leq c \leq 1$ 、好ましくは 0, $1 \leq c \leq 1$ であり、かつ $1 \leq a+b+c \leq 2.5$ 、好ましくは $1 \leq$



(式中、Y はビニル官能基、エポキシ官能基、アミノ官能基、メルカプト官能基、メタクリロキシ官能基、アクリロキシ官能基等の官能基、R は置換もしくは非置換の一価炭化水素基、 x は 0~3 の整数、 y は 0 又は 1 である。)

【0024】ここで、R は上記 R^1 , R^2 と同様の一価炭化水素基を挙げることができるが、特に炭素数 1~5 のアルキル基が好ましい。なお、ビニル官能基としては $CH_2=CH-$ 等が挙げられ、エポキシ官能基としては γ -グリシドキシ基、3, 4-エポキシシクロヘキシル基等が挙げられ、アミノ官能基としては NH_2- , NH_2C

*00, 000、好ましくは $10 \leq q \leq 10, 000$ の範囲の整数である。

【0017】また、ケイ素原子に直接結合した水素原子 ($Si-H$ 基) を有するケイ素系高分子化合物は、側鎖に $Si-H$ 基、主鎖に $Si-O-Si$ 結合をもつ下記一般式 (2) で表されるポリシロキサンが好適に用いられる。

【0018】

(2)

※ $a+b+c \leq 2.5$ を満足する数である。 d は $1 \leq d \leq 1.5$ である。 e は $2 \leq e \leq 100, 000$ 、好ましくは $10 \leq e \leq 10, 000$ の範囲の整数である。

【0020】また、耐溶剤性、被膜性の安定化のために、公知の架橋化されたポリシラン類も、同様の理由で $Si-Si$ 結合をもつポリカルボシラン類、 $Si-H$ 結合をもつポリシロキサン類も有用に適用できる。

【0021】上記した基板上にパターン化した $Si-Si$ 結合あるいは $Si-H$ 結合を有するケイ素系高分子化合物の被膜を形成させる工程を行う場合、パターン化は、通常、紫外線を用いた光露光法あるいは印刷法が用いられる。この場合、いずれも有機溶剤に溶解した還元性ケイ素系高分子化合物溶液を用いる。ケイ素系高分子化合物を溶解させる有機溶剤は、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系炭化水素、ヘキサン、オクタン、シクロヘキサンのような脂肪族系炭化水素溶剤、テトラヒドロフラン、ジブチルエーテルなどのエーテル系溶剤、酢酸エチルのようなエステル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホリックトリアミドのような非プロトン性極性溶媒、その他、ニトロメタン、アセトニトリル等が好適に用いられる。溶液の濃度は 0.01~50 重量%、特に 1~20 重量% が好適である。

【0022】このとき、基板との密着性を向上させるため、下記一般式 (3) で示されるカーボンファンクショナルシラン (CF シラン) を上記ケイ素系高分子化合物に混合してもよい。

【0023】

(3)

H_2CH_2NH- 等が挙げられ、メルカプト官能基としてはメルカプト基、メタクリロキシ官能基、アクリロキシ官能基としてはメタクリロキシ基、アクリロキシ基等が挙げられる。

【0025】上記 CF シラン (シランカップリング剤) としてより具体的には、ビニルトリメトキシシラン (KBM-1003)、ビニルトリエトキシシラン (KBE-1003)、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン (KBM-303)、 γ -グリシドキシトリメトキシシラン (KBM-403)、 N - β -(アミノエチル) γ -アミノプロピルメチルジメ

トキシシラン (KBM-602)、N-β-(アミノエチル) γ-アミノプロピルトリメトキシシラン (KBM-603)、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン (KBM-903)、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン (KBE-903) を挙げることができる。特に、アミノ基含有 CF シランである KBM-602, KBM-603, KBM-902, KBM-903, KBE-602, KBE-603, KBE-902, KBE-903 が好適に用いられる。

【0026】添加量は、ポリシラン 100 重量部に対し 0.01~200 重量部用いることができる。0.01 重量部未満では接着性が不十分であり、200 重量部を超えると成膜性が悪くなり、逆に接着性の低下をもたらす。より望ましくは 0.1~10 重量部用いる。

【0027】上記光露光法は、基板を有機溶剤に溶解した還元性ケイ素系高分子化合物で全面処理し、フォトマスクを介して紫外線を照射するという選択的露光・現像によりパターン化した還元性ケイ素系高分子化合物を基板上に形成する方法である。

【0028】ケイ素系高分子化合物膜の形成方法としては、特に限定されず、スピコート法、ディッピング法、キャスト法、真空蒸着法、LB 法 (ラングミュアー・プロジット法) などの通常の薄膜形成法が採用できる。特に、ケイ素系高分子化合物を溶解させた溶液を高速で回転させながら形成するスピコート法が好適に用いられる。この後、しばらく乾燥雰囲気下で静置したり、減圧下で 40~60℃程度の温度に放置することにより乾燥することは効果的である。この薄膜層を形成させた基板の上から、パターンが形成されたマスクを通して、紫外光源からの光を照射する。これにより、光が当たった部分のみは溶剤溶解性に変換せしめられる。膜厚は、形成しようとしている金属薄膜の膜厚程度が望ましく、通常は 0.1~10 μm が用いられる。本工程では、ケイ素系高分子化合物膜が紫外線を吸収し、反射防止を果たすため、パターン形状が良好に保たれる。光源としては、水素放電管、希ガス放電管、タングステンランプ、ハロゲンランプのような連続スペクトル光源でも、KrF、ArF のような各種レーザー、水銀灯のような不連続スペクトル光源でもよいが、特に安価で取り扱いが容易な水銀灯が好適に用いられる。

【0029】一方、印刷法は、印章法、インクジェット法、平板印刷法等があり、基板表面にケイ素系高分子化合物溶液を用いてパターンを形成させる工程で、次のような特徴がある。

【0030】印章法とは、凹凸のパターンをもつゴム板をケイ素系高分子化合物溶液に浸漬し、このゴム板を基板上に押し当てることにより、凸部のケイ素成分を基板上に転写する方法である。印刷部数の面では劣るものの、曲面にも金属パターンを形成できる優れた方法である。インクジェット法とは、液体吐出孔から記録信号に

応じたピコリットルオーダーのケイ素系高分子化合物溶液液滴を基板に向けて吐出させ、パターンを形成させるもので、微細なパターン形成に優れた方法である。平板印刷版は、支持体上に画線部と非画線部とが平面上で構成されている版である。印刷版表面にケイ素系高分子化合物溶液を与えると、親油性の画線部のみにケイ素成分が付着する。作業性、経済性、印刷部数の面から優れた方法である。こうした方法により、ケイ素成分 (ケイ素系高分子化合物と CF シラン) のパターンを形成した後、しばらく乾燥雰囲気下で静置したり、減圧下で 40~150℃程度の温度に放置することにより乾燥することは効果的である。溶液の濃度は 0.1~50 重量% が好適に用いられ、これにより 0.01~100 μm の範囲の膜厚のケイ素成分 (ケイ素系高分子化合物と CF シラン) のパターンを形成することができる。

【0031】本発明においては、上記のようにして得られた上記ケイ素系高分子化合物薄膜をパターン化した基板を金属塩を含む溶液に浸漬し、この金属イオンを上記薄膜上で上記ケイ素系高分子化合物の還元作用により還元して、ケイ素系高分子化合物薄膜パターン上に該金属核 (金属コロイド) を析出し、次いでこの還元金属を触媒として無電解メッキを行って、基板の上記パターン表面にパターン化した金属を析出させるものである。

【0032】ここで、上記金属塩としては、標準酸化還元電位 0.54 V 以上の金属の塩が好適である。より具体的には、金 (標準酸化還元電位 1.50 V)、パラジウム (標準酸化還元電位 0.99 V)、銀 (標準酸化還元電位 0.80 V) 等の塩が好適に用いられる。なお、標準酸化還元電位が 0.54 V より低い銅 (標準酸化還元電位 0.34 V)、ニッケル (標準酸化還元電位 0.25 V) 等の塩では、ケイ素系高分子化合物で還元し難い。

【0033】金塩としては、Au⁺又は Au³⁺を含んでなるもので、具体的には、NaAuCl₄、NaAu(CN)₂、NaAu(CN)₄ 等が例示される。パラジウム塩としては、Pd²⁺を含んでなるもので、通常 Pd-Z₂ の形で表すことができる。Z は、Cl、Br、I 等のハロゲン、アセテート、トリフルオロアセテート、アセチルアセトネート、カーボネート、パークロレート、ナイトレート、スルフェート、オキシサイド等の塩である。具体的には、PdCl₂、PdBr₂、PdI₂、Pd(OCOCH₃)₂、Pd(OCOCF₃)₂、PdSO₄、Pd(NO₃)₂、PdO 等が例示される。銀塩としては、溶剤に溶解し、Ag⁺を生成させ得るもので、通常 Ag-Z (Z はパークロレート、ボレート、ホスフェート、スルフォネート等の塩とすることができる) の形で表すことができる。具体的には、AgBF₄、AgClO₄、AgPF₆、AgBPh₄、Ag(CF₃SO₃)₂、AgNO₃ 等が例示される。

【0034】上記金属塩を溶解させる溶媒としては、水

や、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、メタノール、エタノール等のアルコール類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホリクトリアミド等の非プロトン性極性溶媒などが挙げられる。

【0035】金属塩の濃度は、塩を溶解させる溶媒によって異なるが、0.01重量%～塩の飽和溶液までが好ましい。濃度が0.01重量%未満ではメッキ触媒の効果が十分でない場合があり、飽和溶液を超えると固体塩の析出がある場合があり、好ましくない。なお、溶媒が水の場合は、金属塩の濃度が0.01～20重量%、特に0.1～5重量%の範囲であることが好ましい。上記ケイ素系高分子化合物処理基板を室温～70℃の温度で0.1～120分、より好ましくは1～15分程度、金属塩溶液に浸漬すればよい。これにより、金属コロイド処理基板が製造できる。

【0036】ここで、上記ケイ素系高分子化合物の薄膜がパターン化された基板は、ケイ素系高分子化合物処理により疎水性となっている。このため、金属塩を溶解させる溶媒との親和性が低下し、本来はケイ素系高分子化合物表面で速やかに起こるはずの金属塩還元反応の効率が低下する。

【0037】このため、本発明においては、上記金属塩を溶解した溶液に基板を浸漬する前に、基板を界面活性剤を含む溶液に浸漬し、次いで金属塩溶液に浸漬することにより、ケイ素系高分子化合物と金属塩溶液の親和性を上げるか、あるいは金属塩溶液の溶媒として低級アルコール等の極性有機溶媒を用い、この金属塩極性有機溶媒溶液に浸漬するか、又はこれら両者を併用することにより、金属塩還元反応の効率の低下を防止し、むらのない均一な金属コロイド析出を計るものである。

【0038】ここで、界面活性剤としては、陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、両性イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤を用いることができる。

【0039】陰イオン界面活性剤としては、スルホン酸塩系、硫酸エステル塩系、カルボン酸塩系、リン酸エステル塩系を用いることができる。また、陽イオン界面活性剤としては、アンモニウム塩系、アルキルアミン塩系、ピリジニウム塩系を用いることができる。両性イオン界面活性剤としては、ベタイン系、アミノカルボン酸系、アミノオキシド系、非イオン界面活性剤としては、エーテル系、エステル系、シリコン系を用いることができる。

【0040】より具体的に陰イオン界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸塩、スルフォコハク酸エステル、ポリオキシエチレン硫酸アルキル塩、アルキルリン酸エステル、長鎖脂肪酸セッケン等を用いることができる。また、陽イオン界面活性剤としては、塩化アルキルトリメチルアンモニウム塩、塩化ジアルキルジメチルアンモニウム塩、塩化アルキルピリジニウム塩等を

用いることができる。両性イオン界面活性剤としては、ベタイン系スルホン酸塩、ベタイン系アミノカルボン酸アミン塩を用いることができる。非イオン界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン等を用いることができる。また、市販されているこのような界面活性剤を混合した水溶液、例えば商品名ママレモン（ライオン社製）などを利用することもできる。

【0041】なお、上記界面活性剤を含む溶液中の界面活性剤の濃度は適宜選定されるが、0.001～10重量%、特に0.01～1重量%であることが好ましい。また、界面活性剤は、通常、水に溶解して使用されるが、必要によりエタノール等の低級アルコール、その他の親水性有機溶媒やこれと水との混合溶媒を用いることもできる。

【0042】上記界面活性剤含有溶液への浸漬処理条件は、5～35℃において0.1～100分、より好ましくは1～10分とすることができ、処理方法としては、まずケイ素系高分子化合物処理基板を界面活性剤あるいは水に希釈した界面活性剤と接触させることで、次いで金属塩を含む溶液と接触させたとき、ケイ素系高分子化合物の還元作用により、金属をこの膜表面に形成させる反応を速やかに進めることができる。この後、このとき生成した金属コロイドを触媒として無電解メッキ処理を行うことにより、金属で被覆された基板を得ることができる。

【0043】なお、上記金属塩溶液には、界面活性剤を添加してもよく、界面活性剤を添加する場合、界面活性剤の添加量は、金属塩溶液100重量部に対して0.001～10重量部、特に0.001～1重量部、とりわけ0.01～0.5重量部の範囲で使用するのが望ましい。

【0044】また、本発明で使用する無電解メッキ液としては、銅、ニッケル、コバルト、パラジウム、金、銀、白金、ロジウム等の金属を含むものが好適に用いられるが、特に金、銀、パラジウム、銅、ニッケルを含むものが好適である。なお、無電解メッキ液は、通常、金属塩に次亜リン酸ナトリウム、ヒドラジン、水素化ホウ素ナトリウム等の還元剤、酢酸ナトリウム、フェニレンジアミンや酒石酸ナトリウムカリウム等の錯化剤を含む。通常、銅、ニッケル、銀、金等の金属を含むものは、無電解メッキ液として市販されており、安価に入手することができる。

【0045】メッキ温度は15～120℃、特に25～85℃、接触時間は1分～16時間、特に10～60分が好適である。なお、無電解メッキ処理後は、最後に不要な界面活性剤を除くため水洗を行うことが望ましい。

【0046】本発明では、上記無電解メッキ液による処理を界面活性剤の存在下で行うことが好ましく、無電解

メッキ処理液に投入する基板をもう一度上記と同様の界面活性剤溶液で前処理したり、無電解メッキ処理液に界面活性剤を投入してメッキ処理することが好ましく、これにより無電解メッキ反応時に副生する水素等の泡のためにメッキが良好に進まず、表面への金属の付きまわり性が悪化することを防止でき、ケイ素系高分子化合物パターンに無電解メッキ被膜をむらなく良好に被覆することができる。

【0047】この場合、無電解メッキ処理時に使用する界面活性剤は、最初の界面活性剤溶液処理金属塩を含む溶液での処理時に用いたものと同様のものを使用しても異なるものを使用してもよいが、異なる種類の界面活性剤を用いるのがより好ましい。例えば、金属塩溶液との接触改良にアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム等の陰イオン界面活性剤を用い、無電解メッキ処理の前にポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン等の非イオン界面活性剤を用いると好適である。

【0048】界面活性剤を無電解メッキに添加する場合、その添加量は、メッキ時に発生する泡がパターンに付着し、この部分が無メッキ乃至は薄いメッキになることを防止し得る量であることが必要であり、無電解メッキ液100重量部に対して0.0001~10重量部、特に0.001~1重量部、とりわけ0.01~0.5重量部の範囲で使用するのが望ましい。添加量が少なすぎると効果が乏しい場合があり、多すぎるとメッキの付きまわり性に悪影響を与えたり、メッキ後の金属の変色等の原因となることがあるため好ましくない。

【0049】なお、メッキの最後に、不要な界面活性剤を除くため水洗を行うとよい。

【0050】また必要に応じて、この金属被覆基板を高温処理することにより、セラミック層からなる絶縁層を形成させることができる。高温処理は、通常200~1200℃、特に300~900℃で1分~24時間、特に30分~4時間が好適である。この高温処理により、基板と金属間にあるケイ素系高分子化合物がセラミックに変化し、より高い耐熱性と絶縁性と密着性をもつことになる。特にポリシランを高温処理すると、Si-Si結合が切断され、様々な元素が入り安定化するため、このときの雰囲気を経空気中のような酸化系で行うと酸化ケイ素のセラミック、アンモニアガスのような還元性雰囲気で行うと窒化ケイ素のセラミック、アルゴンのような不活性雰囲気下や真空系で行うと炭化ケイ素のセラミックを得ることができる。

【0051】

【発明の効果】本発明の配線基板の製造方法によれば、安価で簡便な工程により、基板の種類を選ばず、パターンの転写精度が高く金属と基板の接着性に優れた金属パターン配線を得ることができ、各種プリント基板、フレキシブルスイッチ、バッテリー電極、太陽電池、センサ

一、帯電防止用保護膜、電磁波シールド用筐体等に応用可能な、有用な導電配線基板の形成方法として、電気、電子、通信分野に広く用い得る。

【0052】

【実施例】以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。なお、下記例で%、部はそれぞれ重量%、重量部である。

【0053】〔合成例1〕 フェニルヒドロジェンポリシラン (PPHS) の合成

アルゴン置換したフラスコ内に、ビス(シクロペンタジエニル)ジクロロジルコノセンにメチルリチウムのジエチルエーテル溶液を添加することで、系内で触媒であるビス(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコノセンを調製した。これにフェニルシランを触媒の50倍モル添加し、100℃で24時間加熱撹拌を行った。この後、モレキュラーシーブズを添加濾過することにより、触媒を除去した。これにより、ほぼ定量的に重量平均分子量2,600のPPHSの固体を得た。

【0054】〔合成例2〕 フェニルメチルポリシラン (PMPS) の合成

窒素気流下に、金属ナトリウム5.06g(220mmφ)をトルエン60ml中に添加し、高速で撹拌しながら110℃に加熱し分散させた。これにフェニルメチルジクロロシラン19.1g(100mmφ)を撹拌下にゆっくり滴下した。原料が消失するまで4時間撹拌し、反応を完結させた。次いで放冷後、塩を濾過して濃縮し、ポリシラン粗生成物10.0g(粗収率83%)を得ることができた。このポリマーを再度30mlのトルエンに溶解させ、その溶液にヘキサン120mlを添加し析出分離して、重量平均分子量45,000のPMPS6.6g(収率55%)を得た。

【0055】〔製造例1〕 光露光法によるPMPSのパターン化

PMPS(合成例2で製造したフェニルメチルポリシラン)0.8g、カーボンファンクショナルシラン(CH₃O)₃SiC₃H₆NH₂8mg(PMPS100部に対し1部)をトルエン9.2gに溶解させ、8%の溶液にした。ユービレックス25S(厚さ25μmのポリイミドフィルム)板上にこのPMPS溶液を3,000rpm、10秒でスピンコートし、2mmHg/50℃で乾燥させ、厚さ0.3μmの薄膜を作った。この基板上にフォトマスクを重ね、20Wの低圧水銀灯を用いて254nmの紫外線を10J/cm²の光量で露光・パターン形成を行い、エタノールで現像し、露光部を除去した。これをパターン化ポリシランーポリイミド基板Aとした。

【0056】〔製造例2〕 印章法によるPPHSのパターン化

PPHS(合成例1で製造したフェニルヒドロジェン

ポリシラン) 0.8 g、カーボンファンクショナルシランとして KBM-603 8 mg (PPHS 100 部に対し 1 部) をトルエン 9.2 g に溶解させた。ユーピレックス 25 S (厚さ 25 μ m のポリイミドフィルム) 板上にこの PPHS 組成物を用いて印章法によりシラン成分のパターンを形成し、2 mmHg/50℃ で乾燥させた。これをパターン化ポリシランーポリイミド基板 B とした。

【0057】〔実施例 1〕

(1-1) パラジウムコロイド析出ポリシランーポリイミド基板 A の製造

パターン化ポリシランーポリイミド基板 A を界面活性剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの 0.5 % 水溶液 50 g に 1 分間浸漬した。これにより、パターン化ポリシランーポリイミド基板 A は水への濡れ性が良くなった。

【0058】パラジウム処理として、上記ポリシランーポリイミド基板 A を 1 % PdCl₂ 水溶液に 3 分間浸漬した後、水洗した。これらの処理により、ポリシランーポリイミド基板 A 表面は、パターン通りにパラジウムコロイドが付着し、黒灰色に着色したパターン化ポリシランーポリイミド基板 A が得られ、直ちにメッキ化を行った。

【0059】(1-2) 銅被覆配線基板の製造

無電解銅メッキ液として高純度化学研究所製銅メッキ液 C-200LTA/LTB を同容積のイオン交換水で希釈したもの 100 g を用いた。上記パラジウムコロイド析出ポリシランーポリイミド基板 A を界面活性剤 KS-538 (信越化学工業 (株) 製消泡剤) 0.5 g と共に銅メッキ液中に浸漬させた。激しく攪拌しながら液温を室温から 35℃ に上げると、細かい発泡と共にパターン通りにポリイミド基板 A は金属銅色となり、表面に金属銅が析出した。

【0060】メッキ処理したポリイミド基板 A を十分水洗、乾燥 (50℃ で 30 分) 後、アルゴン希釈水素で置換された電気炉で 300℃ で 1 時間焼成した。実体顕微鏡観察により、パターン通りに表面が銅により覆われたポリイミド基板 A が得られていることがわかった。

【0061】〔比較例 1〕比較例 1 として、界面活性剤ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム及び界面活性剤 KS-538 を一切使用しない以外は実施例 1 と同様の操作を行った。その結果、上記ポリシランーポリイミド基板 A を 1 % PdCl₂ 水溶液に 15 分間以上浸漬した後、水洗し、パラジウム処理を行おうとしたが、これらの処理により、ポリシランーポリイミド基板 A 表面のパターンの中にはパラジウムコロイドが付着せず、黒灰色に着色しない部分と、パラジウムとの反応が進みすぎて一部剝離が起こったパターン化ポリシランーポリイミド基板 A が得られた。また、メッキ時に基板表面で発生する泡が基板から離れないため、全面の銅形成が阻害さ

れ、あばたのある銅により覆われたポリイミド基板 A が得られていることがわかった。

【0062】〔実施例 2〕実施例 2 として、実施例 1 の方法において、界面活性剤ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを用いず、パラジウム処理として水溶液ではなくエタノール溶液を用いて、パラジウムコロイド析出ポリシランーポリイミド基板 A を製造した。つまり、パラジウム処理として、塩化パラジウムの 3 % エタノール溶液を作成し、ポリシランーポリイミド基板 A を 1 分間浸漬し、35℃ で 30 分乾燥させた。その結果、エタノール溶液を用いているので、パターン通りにパラジウムコロイドが付着し、黒灰色に着色したパターン化ポリシランーポリイミド基板 A が得られ、直ちにメッキ化を行った。

【0063】メッキ時に界面活性剤 KS-538 を使用した場合は、メッキ時に発生する水素の泡は基板表面から速やかに除かれるため、金属被覆が阻害されることなく、パターン通りの表面をもつ銅により覆われたポリイミド基板 A が得られていることがわかった。

【0064】〔比較例 2〕実施例 2 の方法で、界面活性剤 KS-538 を使用しない場合は、メッキ時に発生する水素の泡により一部金属被覆の起こっていない部分が混在したパターン表面をもつ銅により覆われたポリイミド基板 A が得られていることがわかった。

【0065】〔実施例 3〕

(3-1) パラジウムコロイド析出ポリシランーポリイミド基板 B の製造

パターン化ポリシランーポリイミド基板 B を、界面活性剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの 0.5 % 水溶液 50 g に 1 分間浸漬した。これにより、パターン化ポリシランーポリイミド基板 B は水への濡れ性が良くなった。

【0066】パラジウム処理として、上記ポリシランーポリイミド基板 B を 1 % PdCl₂ 水溶液に 3 分間浸漬した後、水洗した。これらの処理により、ポリシランーポリイミド基板 B 表面はパターン通りにパラジウムコロイドが付着し、黒灰色に着色したパターン化ポリシランーポリイミド基板 B が得られ、直ちにメッキ化を行った。

【0067】(3-2) ニッケル被覆配線基板の製造
無電解ニッケルメッキ液として高純度化学研究所製ニッケルメッキ液 Ni-901 を 5 倍容積のイオン交換水で希釈したもの 100 g を用いた。上記パラジウムコロイド析出ポリシランーポリイミド基板 B を界面活性剤 KS-538 (信越化学工業 (株) 製消泡剤) 0.5 g と共にニッケルメッキ液中に浸漬させた。激しく攪拌しながら液温を室温から 65℃ に上げると、細かい発泡と共にメッキ液が黒色となり、ポリイミド基板 B 表面にパターン通りに金属ニッケルが析出した。

【0068】(3-3) 金被覆配線基板の製造 (1)

無電解金メッキ液として高純度化学研究所製金メッキ液 K-24N100g を希釈せず用いた。上記のパターン通りに金属ニッケルが析出したポリイミド基板 B を金メッキ液中に浸漬させた。激しく攪拌しながら液温を室温から 95℃ に上げると、細かい発泡と共にニッケル析出部が金色となり、金が析出したポリイミド基板 B が得られた。

【0069】このポリイミド基板 B を水洗、乾燥（50℃で 30 分）後、アルゴン希釈水素で置換された電気炉で 300℃ で 1 時間焼成した。実体顕微鏡観察により、基板との接着性のよい金パターンが形成されたポリイミド基板 B が得られていることがわかった。IPC 分析により、パラジウム、ニッケル、金が検出された。

【0070】〔実施例 4〕

（4-1）金コロイド析出ポリシラン-ポリイミド基板 B の製造

パターン化ポリシラン-ポリイミド基板 B を界面活性剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの 0.5% 水溶液 50g に 1 分間浸漬した。これにより、パターン化ポリシラン-ポリイミド基板 B は水への濡れ性が良

くなった。

【0071】金処理は、上記ポリイミド基板 B に対し 3% NaAuCl₄ 水溶液に浸漬し、3 分後、水洗した。これらの処理により、ポリシラン表面は金コロイドが付着した藤色に着色したポリイミド基板 B が得られ、直ちにメッキ化を行った。

【0072】（4-2）金被覆配線基板の製造（2）金コロイド析出ポリイミド基板 B を界面活性剤 KS-538（信越化学工業（株）製消泡剤）0.5g と共に上記実施例 3 と同じ金メッキ液中に浸漬させた。激しく攪拌しながら液温を室温から 85℃ に上げると、細かい発泡と共にポリイミド基板 B のパターン部が金色となり、金が析出した。

【0073】この基板 B を水洗、乾燥（50℃で 30 分）後、アルゴン希釈水素で置換された電気炉で 300℃ で 1 時間焼成した。実体顕微鏡観察により、基板との接着性のよい金パターンが形成されたポリイミド基板 B が得られていることがわかった。IPC 分析により、金のみが検出され、パラジウム、ニッケル、銅といった金属種は検出されなかった。

フロントページの続き

F ターム (参考) 4J002 CP011 CP041 EX016 EX036
EX066 EX076 EX086 FD206
GP03 HA05
4K022 AA13 AA15 AA41 AA42 BA01
BA03 BA08 BA14 BA18 BA35
CA06 CA08 CA12 CA19 CA20
CA21 CA22 DA01 DB24
5E343 AA18 BB23 BB24 BB25 BB44
BB48 CC71 CC73 DD02 DD33
EE42 EE52 FF02 GG20